

VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT (Artikel 36 und Regel 70 PCT)



Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts 0000053953	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/PEAA16)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/10149	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 12.09.2003	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Jahr) 27.09.2002
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK B01J21/16		
Anmelder BASF AKTIENGESELLSCHAFT		

- Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.
- Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 8 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.

☒ Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).

 Diese Anlagen umfassen insgesamt 1 Blätter.

- Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:
 - ☒ Grundlage des Bescheids
 - ☐ Priorität
 - ☐ Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit
 - ☐ Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung
 - ☒ Begründete Feststellung nach Regel 66.2 a)ii) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung
 - ☐ Bestimmte angeführte Unterlagen
 - ☐ Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung
 - ☐ Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung

Datum der Einreichung des Antrags 21.01.2004	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 28.12.2004
Name und Postanschrift der mit der internationalen Prüfung beauftragten Behörde  Europäisches Patentamt - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tel. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016	Bevollmächtigter Bediensteter Zuurdeeg, B Tel. +31 70 340-4467 

I. Grundlage des Berichts

1. Hinsichtlich der **Bestandteile** der internationalen Anmeldung (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten (Regeln 70.16 und 70.17)*):

Beschreibung, Seiten

1-16 in der ursprünglich eingereichten Fassung

Ansprüche, Nr.

1-5 eingegangen am 03.08.2004 mit Schreiben vom 02.08.2004

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um:

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:

**INTERNATIONALER VORLÄUFIGER
PRÜFUNGSBERICHT**

Internationales Aktenzeichen PCT/EP 03/10149

5. ☒ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen.)

siehe Beiblatt

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

- | | |
|--------------------------------|--|
| 1. Feststellung | |
| Neuheit (N) | Ja: Ansprüche 1-5
Nein: Ansprüche |
| Erfinderische Tätigkeit (IS) | Ja: Ansprüche 1-5
Nein: Ansprüche |
| Gewerbliche Anwendbarkeit (IA) | Ja: Ansprüche: 1-5
Nein: Ansprüche: |

2. Unterlagen und Erklärungen:

siehe Beiblatt

Zu Punkt I

Grundlage des Bescheides

Der Anmelder hat im Anspruch 1 das Merkmal "eines säureaktivierten Tonminerals" durch "Tonmaterials" ersetzt.

Das Wort "Tonmaterials" ist jedoch in der ursprünglichen Offenbarung nicht genannt.

Das Ersetzen dieses Merkmals bringt Sachverhalte ein, die über den Inhalt der Anmeldung in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen. Es liegt somit ein Verstoß gegen Artikel 34(2)(b) PCT vor.

Zu Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Es wird auf die folgenden Dokumente verwiesen:

- D1: DE 195 27 532 A (BASF AG) 30. Januar 1997 (1997-01-30)
- D2: DE 11 73 442 B (MORTON SALT COMPANY) 9. Juli 1964 (1964-07-09)
- D3: FR 915 458 A (STANDARD OIL DEV CO) 7. November 1946 (1946-11-07)
- D4: DE 22 47 530 A (SÜD CHEMIE AG) 4. April 1974 (1974-04-04)
- D5: DE 28 01 578 A (BASF AG) 19. Juli 1979 (1979-07-19) in der Anmeldung erwähnt

2. Die vorliegende Anmeldung erfüllt die Erfordernisse des Artikels 33(1) PCT.

2.1 Dokument D1 offenbart (vgl. im Recherchenbericht genannte Absätze) ein Katalysator zur Herstellung von Copolymeren aus Tetrahydrofuran und 2-Butin-1,4-diol, der Säurezentren der Säurestärke $pK_a < +2$ in einer Konzentration von mindestens 0,005 mmol/g Katalysator besitzt. Die Katalysatoren auf Basis von handelsüblicher Bleicherde K 10 weisen in dieser Reihenfolge eine Säurezenterkonzentration von 0,17 und 0,07 mmol/g für pK_a -Werte < 2 auf (siehe

Beispiele 1 und 2).

Die handelsübliche Bleicherde K 10 (Firma Süd-Chemie) weist eine BET-Oberfläche von 270 m²/g auf.

Bevorzugt werden im erfindungsgemäßen Verfahren solche Bleicherde eingesetzt, wie sie unter der Bezeichnung Tonsil der Typen K 10, KSF-O, KO und KS bei der Firma Süd-Chemie erhältlich sind (siehe Seite 5, Zeilen 26 bis 36).

Der Anmelder hat mit den seinem Antwortschreiben beigefügten zusätzlichen Anlagen 2a-2c nachgewiesen, daß die in D1 genannten säureaktivierten handelsüblichen Tonmineralien des K10-Typs, den beanspruchten Säurezentrendichte von mindestens 0,25 mmol/g für pKs-Werte von 1 bis 6 nicht aufweisen; K10-Probe 98/20565 zeigt einen Äquivalenzpunkt von 0,143 meq/g und K10-Probe 98/13708 weist einen Äquivalenzpunkt von 0,177 meq/g auf). Für den in D1 genannten Katalysator Tonsil hat der Anmelder auch die Mesoporosität und Mesoporenverteilung nach der BHJ-N₂-Methode bestimmt: es wurde ein N₂-Porenvolumen von 0,32 cm³/g für Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 200 nm und 0,17 cm³/g dieses Porenvolumens bei Porendurchmessern von 5 bis 50 nm ermittelt.

Der beanspruchte Katalysator gemäß dem Anspruch 1 ist somit neu gegenüber D1.

- 2.2 Dokument D2 offenbart ein Verfahren zur Herstellung eines mit Säure aktivierten Tons mit wäßriger Salzsäure und Schwefelsäure. Bei Versuchnr. A (siehe Tabelle I) gab es keine abschließende Säurebehandlung (weiße Bentonit, 25 Gew.-% HCl, 25% Festbestandteile, 105 °C, 6 Stunden).

In seinem Antwortschreiben weist der Anmelder darauf, daß der aktivierte Ton in D2 nur getrocknet und nicht calciniert wird, so daß der säureaktivierte Ton zwischen 10 und 30% an flüchtigen Substanzen -vorwiegend Wasser- enthält (siehe Spalte 5, Zeilen 49 bis 65). Somit ist D2 keinen Katalysator mit den erfindungsgemäßen Eigenschaften zu entnehmen.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 ist somit neu gegenüber D2.

- 2.3 Dokument D3 offenbart ein Verfahren zur Aktivierung von Ton, wobei Ton mit Schwefelsäure in einer Konzentration von weniger als 25%, bevorzugt 12,5%, in mehrere Stufen bei einer Temperatur von 79 bis 93°C für 6 Stunden behandelt wird (siehe Seite 1, Zeile 22 bis Seite 2, Zeile 40).

Der Anmelder hat da die in Beispiel 1 der D3 genannte Ton von Mississippi nicht verfügbar war, ein vergleichbarer Ton gewählt, nämlich Glimmer Concord Mica 200/325 von der Firma Lehmann und Voss, und die Säurezentrenverteilung dieses gemäß D3 aktivierten Glimmers gemessen (Anlage 3); der nach D3 aktivierte Glimmer gab keine messbare Säurezentrendichte und hat eine BET-Oberfläche von nur 8 m²/g; Mesoporen waren nicht zu detektieren.

Der beanspruchte Katalysator gemäß dem Anspruch 1 ist daher neu gegenüber nach D3 aktivierten Tonen.

- 2.4 Dokument D4 offenbart (vgl. im Recherchenbericht genannte Absätze) Adsorptionsmittel auf der Grundlage von säurebehandelten Dreischichtmineralien sowie ein Verfahren zu deren Herstellung.

Der Anmelder hat eine Messung der Säurezentrendichten für die in D4 genannten Adsorptionsmittel in Form von nach D4 behandeltem Aquamont WB90 (Firma Ibeco, Hamburg) vorgelegt (Anlage 4); es gab keine messbare Säurezentrendichte.

Der Gegenstand des unabhängigen Anspruchs 1 ist neu gegenüber D4.

- 2.5 Dokument D5 wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1 und 4 angesehen.

D5 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Polybutylenglycolcarbonsäurediester durch Polymerisation von THF in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden und einer Bleicherde mit einem Wassergehalt von weniger als 3 Gew.-% als Katalysator.

Als geeignete Bleicherden werden säureaktivierten Montmorillonite genannt, z.B. die unter dem Namen "Tonsil" im Handel sind; beispielsweise werden Tonsil Optimum FF, Tonsil Optimum extra (mex), KSF, KP 10 und K 10 der Firma Süd-Chemie und

VMP 24/48 der Firma Mid-Florida Mining Company eingesetzt.

Der Anmelder hat mit seinen zusätzlichen Beispielen nachgewiesen, daß der handelsübliche Tonsil K10 die Merkmale gemäß dem Anspruch 1 nicht aufweisen; K10 zeigt eine Säurezentrendichte für pKs-Werte von 1 bis 6 kleiner als 0,25 mmol/g, ein N₂-Porenvolumen von weniger als 0,35 cm³/g für Porendurchmesser im Bereich von 2 bis 200 nm und weniger als 0,2 cm³/g dieses Porenvolumens bei Porendurchmessern von 5 bis 50 nm. Es wird angenommen, daß Tonsil K10 repräsentativ ist für die weitergenannten Bleicherden in D5.

Der Gegenstand der unabhängigen Ansprüche 1 und 4 ist daher neu gegenüber D5 (Artikel 33(2) PCT).

Die Beispiele zeigen eine höhere Produktivität der erfindungsgemäßen Katalysatoren im Polymerisationstest als die Katalysatoren der Vergleichsbeispiele.

D5 hat weder die Bedeutung der Säurezentrendichte des Katalysators noch die Bedeutung von Porenvolumen und Porenverteilung für das Polymerisationsverfahren cyclischer Ether erkannt.

Der Gegenstand der Ansprüche 1-5 beruht auch auf erfinderischer Tätigkeit, da weder D5 noch dessen Kombination mit einem oder mehreren der anderen Dokumente geeignet wäre, den erfindungsgemäßen Katalysator und das Polymerisationsverfahren, in dem er verwendet wird, nahe zu legen (Artikel 33(3) PCT).

3. Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung

- 3.1 Im Gegensatz zu der Beschreibung auf Seite 3, offenbart das Dokument US-A-4,228,462 keine Methode zur Herstellung von Copolymeren aus THF und Alkylenoxiden an säureaktivierten Montmorilloniten (Regel 5.1 a) ii) PCT).
- 3.2 Im Widerspruch zu den Erfordernissen der Regel 5.1 a) ii) PCT werden in der Beschreibung weder der in den Dokumenten D1-D4 offenbarte einschlägige Stand der Technik noch diese Dokumente angegeben.

3.3 Die Beschreibung (Seite 4, Zeilen 11-13 und Zeilen 27-33) steht nicht, wie in Regel 5.1 a) iii) PCT vorgeschrieben, in Einklang mit den Ansprüchen.

4. Der Patentanspruch 1 bezieht sich auf einem Katalysator, der mittels folgendem unüblichen Parameters definiert wird:

- eine Säurezentrendichte von mindestens 0,25 mmol/g für pKs-Werte von 1 bis 6

Die Verwendung dieses Parameters wird im gegebenen Zusammenhang als Mangel an Klarheit im Sinne von Artikel 6 PCT angesehen: die Verwendung dieses Parameters erlaubt keinen Vergleich mit den Offenbarungen des Standes der Technik.

5. Bestimmte veröffentlichte Unterlagen (Regel 70.10)

Anmelde Nr. Patent Nr.	Veröffentlichungsdatum (Tag/Monat/Jahr)	Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr)	Prioritätsdatum (zu Recht beansprucht) (Tag/Monat/Jahr)
WO03/002631	09.01.2003	24.06.2002	26.6.2001

Patentansprüche

1. Fester, saurer Katalysator für die Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere durch Polymerisation von Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomers, in Form eines Tonmaterials, welches mindestens 20 Gew.-% SiO_2 sowie mindestens ein weiteres Oxid eines Elements ausgewählt aus der Gruppe Al, Fe sowie den Gruppen III A bis VII A des Periodensystems aufweist, einen Anteil alkalilöslichen Siliciumdioxids von 20 bis 85 Gew.-% enthält, wobei es sich um einen bei 150 bis 800°C calcinierten Katalysator handelt, der ein N_2 -Porenvolumen von mindestens 0,35 cm^3/g für Porendurchmesser im Bereich 2 bis 200 nm aufweist, mindestens 0,2 cm^3/g dieses N_2 -Porenvolumens auf Porendurchmesser im Bereich 5 - 50 nm entfallen, der gemittelte BJH-Porendurchmesser (4V/A) der Poren von 2 bis 200nm bei 2,0 bis 10,0 nm liegt, eine BET-Oberfläche von mindestens 160 m^2/g und eine Säurezentrendichte von mindestens 0,25 mmol/g für pKs-Werte von 1 bis 6 aufweist.
2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Tonmaterial einen Methylenblauwert mindestens 250 mg/g aufweist.
3. Katalysator nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich beim Tonmineral um einen Natrium-Bentoniten handelt.
4. Verfahren zur Herstellung von Polytetrahydrofuran, Polytetrahydrofuran-Copolymeren, Diestern oder Monoestern dieser Polymere, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrahydrofuran in Gegenwart mindestens eines Telogens und/oder Comonomeren und unter Einsatz eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 3 polymerisiert wird.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass Tetrahydrofuran in Gegenwart von Carbonsäureanhydriden, vorzugsweise Essigsäureanhydrid, zu Polytetrahydrofuran oder Derivaten und Copolymeren davon mit Molekulargewichten von 250 bis 10000 Dalton polymerisiert wird.

REPLACED BY
ART 34 AMDT

We claim:

1. A solid, acid catalyst for the preparation of
5 polytetrahydrofuran, polytetrahydrofuran copolymers, diesters or monoesters of these polymers by polymerization of tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or comonomer, which has a BET surface area of at least 160 m²/g and an acid center density of at least 0.05 mmol/g
10 for pK_a values of from 1 to 6.
2. A catalyst as claimed in claim 1 which comprises at least 20% by weight of SiO₂ and also at least one further oxide of an element selected from the group consisting of Al, Fe and
15 groups IIIA to VIIA of the Periodic Table.
3. A catalyst as claimed in claim 1 or 2 which is an acid-activated clay mineral, in particular montmorillonite, having a proportion of alkali-soluble silicon dioxide of from
20 20 to 85% by weight.
4. A catalyst as claimed in any of claims 1 to 3 which has an N₂ pore volume of at least 0.2 cm³/g for pore diameters in the range from 2 to 200 nm and at least 0.1 cm³/g of this N₂ pore
25 volume are made up by pore diameters in the range 5 - 50 nm.
5. A catalyst as claimed in any of claims 1 to 4, wherein the clay material used for the activation has a methylene blue value of at least 250 mg/g.
30
6. A catalyst as claimed in any of claims 1 to 5, wherein the clay mineral is a sodium bentonite.
7. A process for preparing a catalyst as claimed in any of
35 claims 1 to 6, which comprises reacting a clay mineral as a suspension having a solids content of from 2 to 60% by weight in dilute acid for a period of at least 4 hours at a temperature of at least 60°C.
- 40 8. A process as claimed in claim 7, wherein the acid concentration at the beginning of the activation is less than 4 eq/kg of suspension.
9. A process as claimed in claim 7 or 8, wherein hydrochloric
45 acid and/or sulfuric acid are/is used for the activation, the acid is reacted to an extent of more than 50% during the

19

activation and at least 3 eq of acid are reacted per kg of dry clay mineral during the activation.

10. A process as claimed in any of claims 7 to 9, wherein the
5 reaction is carried out for a period of at least 24 hours at a temperature of at least 60°C.
11. A process for preparing polytetrahydrofuran,
polytetrahydrofuran copolymers, diesters or monoesters of
10 these polymers, which comprises polymerizing tetrahydrofuran in the presence of at least one telogen and/or comonomer and in the presence of a catalyst as claimed in any of claims 1 to 6.
- 15 12. A process as claimed in claim 11, wherein tetrahydrofuran is polymerized in the presence of carboxylic anhydrides, preferably acetic anhydride, to give polytetrahydrofuran or derivatives and copolymers thereof having molecular weights
20 of from 250 to 10000 dalton.

20

25

30

35

40

45